

PAT-NO: JP02001233670A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2001233670 A

TITLE: **PIEZOELECTRIC CERAMIC**

PUBN-DATE: August 28, 2001

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
HIROSE, MASAKAZU	N/A
TSUKADA, GAKUO	N/A
OKA, HITOSHI	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
TDK CORP	N/A

APPL-NO: JP2000043630

APPL-DATE: February 21, 2000

INT-CL (IPC): C04B035/46, C04B035/495 , H01L041/187

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a **piezoelectric ceramic** free from lead, having high Curie point and excellent piezoelectric properties and further having low temperature dependency of resonance frequency.

SOLUTION: This **piezoelectric ceramic** is a bismuthal layered compound containing MII, **Bi**, Ti, **Ln** and O, contains a $\text{MIIBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ type crystal, satisfies molar ratio of $[\text{Ln}/(\text{Ln}+\text{MII})]$ with $0 < [\text{Ln}/(\text{Ln}+\text{MII})] < 0.5$ and contains yttrium oxide when representing at least one element selected from **Sr, Ba and Ca** by MII and representing at least one element selected from **lanthanoid by Ln**.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-233670

(P2001-233670A)

(43) 公開日 平成13年8月28日 (2001.8.28)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード (参考)
C 0 4 B 35/46		C 0 4 B 35/46	J 4 G 0 3 0
	35/495	35/00	J 4 G 0 3 1
H 0 1 L 41/187		H 0 1 L 41/18	1 0 1 J

審査請求 有 請求項の数 3 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2000-43630 (P2000-43630)

(22) 出願日 平成12年2月21日 (2000.2.21)

(71) 出願人 000003067

ティーディーケイ株式会社

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72) 発明者 廣瀬 正和

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(72) 発明者 塚田 岳夫

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(72) 発明者 塚田 岳夫

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(74) 代理人 100082865

弁理士 石井 陽一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 圧電セラミックス

(57) 【要約】

【課題】 鉛を含まず、キュリー点が高く、かつ、優れた圧電特性を有し、さらに、共振周波数の温度依存性の小さい圧電セラミックスを提供する。

【解決手段】 Sr、BaおよびCaから選択される少なくとも1種の元素をM^{II}で表し、ランタノイドから選択される少なくとも1種の元素をLnで表したとき、M^{II}、Bi、Ti、LnおよびOを含有するピスマス層状化合物であり、M^{II}Bi₄Ti₄O₁₅型結晶を含み、モル比Ln/(Ln+M^{II})が

$0 < \text{Ln} / (\text{Ln} + \text{M}^{\text{II}}) < 0.5$

であり、Y酸化物を含有する圧電セラミックス。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Sr、BaおよびCaから選択される少なくとも1種の元素を M^{II} で表し、ランタノイドから選択される少なくとも1種の元素をLnで表したとき、 M^{II} 、Bi、Ti、LnおよびOを含有するビスマス層状化合物であり、 $M^{II}Bi_4Ti_4O_{15}$ 型結晶を含み、モル比 $Ln/(Ln+M^{II})$ が

$$0 < Ln/(Ln+M^{II}) < 0.5$$

であり、

Y酸化物を含有する圧電セラミックス。

【請求項2】 Y酸化物を Y_2O_3 に換算して0.5質量%以下含有する請求項1の圧電セラミックス。

【請求項3】 Mn酸化物および/またはCo酸化物を含有する請求項1または2の圧電セラミックス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、レゾネータ、圧力センサ等の分野に幅広く応用可能な圧電セラミックスに関する。

【0002】

【従来の技術】圧電体は、外部から応力を受けることによって電気分極が変化する圧電効果と、電界を印加することにより歪みを発生する逆圧電効果とを有する材料である。圧電体は、圧力や変形を測定するためのセンサ、レゾネータ、アクチュエータなどに応用されている。

【0003】現在実用化されている圧電材料の大部分は、正方晶系または菱面体晶系のPZT($PbZrO_3-PbTiO_3$ 固溶体)系や、正方晶系のPT($PbTiO_3$)系などのペロブスカイト構造を有する強誘電体が一般的である。そして、これらに様々な副成分を添加することにより、様々な要求特性への対応がはかられている。

【0004】しかし、PZT系やPT系の圧電材料は、実用的な組成ではキュリー点が300~350℃程度のものが多い。これに対し現在のはんだ付け工程における処理温度は、通常、230~250℃なので、キュリー点が300~350℃程度の圧電材料ははんだ付け工程において特性劣化を生じやすい。しかも、鉛を含まないはんだ(鉛フリーはんだ)が実用化されると、はんだ付け工程における処理温度はさらに高くなる。したがって、圧電材料のキュリー点を高くすることは極めて重要である。

【0005】また、これら鉛系圧電材料は、低温でも揮発性の極めて高い酸化鉛(PbO)を多量(60~70質量%程度)に含んでいるため、生態学的な見地および公害防止の面からも好ましくない。具体的には、これら鉛系圧電材料をセラミックスや単結晶として製造する際には、焼成、溶融等の熱処理が不可避であり、工業レベルで考えた場合、揮発性成分である酸化鉛の大気中への揮発、拡散量は極めて多量となる。また、製造段階で放

出される酸化鉛は回収可能であるが、工業製品として市場に出された圧電材料に含有される酸化鉛は、現状ではその殆どが回収不能であり、これらが広く環境中に放出された場合、公害の原因となることは避けられない。

【0006】鉛を全く含有しない圧電材料としては、例えば、正方晶系に属するペロブスカイト構造の $BaTiO_3$ がよく知られているが、これはキュリー点が120℃と低いため、実用的ではない。また、特開平9-100156号公報には、ペロブスカイト構造の $(1-x)(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO_3-xNaNbO_3$ 固溶体が記載されているが、同公報にはキュリー点が370℃を超えるものは記載されていない。

【0007】キュリー点を500℃以上にできる圧電体としては、例えばビスマス層状化合物が知られている。ビスマス層状化合物はキュリー点が高いため、いったん分極してしまえば熱的には安定であり、高温用センサとして十分な特性が得られる。しかし、その反面、分極自体が困難であるため、十分な圧電特性が得られにくいという問題がある。また、鉛を全く含有しないビスマス層状化合物は、レゾネータに適用する場合に重要となる Q_{max} が小さいという問題がある。 Q_{max} とは、位相角の最大値を θ_{max} としたときの $\tan \theta_{max}$ である。すなわち、Xをリアクタンス、Rをレジスタンスとしたとき、共振周波数と反共振周波数との間における $Q(=|X|/R)$ の最大値である。 Q_{max} が大きいくほど発振が安定し、また、低電圧での発振が可能となる。

【0008】第16回強誘電体応用会議(1999.5.26-29)の講演予稿集第97~98ページには、鉛を全く含有しないビスマス層状化合物の Q_{max} を向上させる報告が記載されている。この報告には、鉛を含有しないビスマス層状化合物として $(Sr_{1-x}Me_x)Bi_4Ti_4O_{15}$ が記載されている。Me=Ba、Ca、La、Sm、Gdであり、BaおよびCaは $x \leq 0.1$ の範囲で、SmおよびGdは $x \leq 0.4$ の範囲で、Laは $x \leq 0.5$ の範囲で添加されている。上記講演予稿集では、厚み縦基本振動における Q_{max} を測定しており、Fig. 2には、Laの添加により Q_{max} が向上することと、BaまたはCaの添加により Q_{max} が低下することが示されている。

【0009】ところで、圧電セラミックスをレゾネータやフィルタに適用する場合には、共振周波数の温度依存性が小さいことが要求される。しかし、レゾネータとして実用可能な十分に大きな Q_{max} を有し、かつ、共振周波数の温度依存性が小さい圧電セラミックスは従来報告されていない。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、鉛を含まず、キュリー点が高く、かつ、優れた圧電特性を有し、さらに、共振周波数の温度依存性の小さい圧電セラミックスを提供することである。

【0011】

【課題を解決するための手段】上記目的は、下記(1)～(3)の本発明により達成される。

(1) Sr、BaおよびCaから選択される少なくとも1種の元素を M^{II} で表し、ランタノイドから選択される少なくとも1種の元素をLnで表したとき、 M^{II} 、Bi、Ti、LnおよびOを含有するビスマス層状化合物であり、 $M^{II}Bi_4Ti_4O_{15}$ 型結晶を含み、モル比 $Ln/(Ln+M^{II})$ が

$$0 < Ln/(Ln+M^{II}) < 0.5$$

であり、Y酸化物を含有する圧電セラミックス。

(2) Y酸化物を Y_2O_3 に換算して0.5質量%以下含有する上記(1)の圧電セラミックス。

(3) Mn酸化物および/またはCo酸化物を含有する上記(1)または(2)の圧電セラミックス。

【0012】

【発明の実施の形態】Sr、BaおよびCaから選択される少なくとも1種の元素を M^{II} で表し、ランタノイドから選択される少なくとも1種の元素をLnで表したとき、本発明の圧電セラミックスは、 M^{II} 、Bi、Ti、LnおよびOを含有するビスマス層状化合物であり、 $M^{II}Bi_4Ti_4O_{15}$ 型結晶を含む複合酸化物である。

【0013】本発明の圧電セラミックスは、 Q_{max} を向上させるために、ランタノイド酸化物を含有する。ランタノイドは、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuであり、これらのうちでは、La、Nd、Sm、Gd、Dy、Ho、ErおよびYbの少なくとも1種が好ましく、Laが最も好ましい。本発明の圧電セラミックス中におけるモル比 $Ln/(Ln+M^{II})$ は、

$$0 < Ln/(Ln+M^{II}) < 0.5$$

であり、好ましくは

$$0.03 \leq Ln/(Ln+M^{II}) \leq 0.3$$

である。 $Ln/(Ln+M^{II})$ が大きすぎると、 Q_{max} がかえって低くなってしまう。Ln酸化物の添加による Q_{max} の向上は、焼結性の向上によると考えられる。また、Ln酸化物を含有しない $M^{II}Bi_4Ti_4O_{15}$ 系セラミックス、特に $CaBi_4Ti_4O_{15}$ 系セラミックスは、分極が困難であるが、Ln酸化物の添加によりこれが改善される。

【0014】本発明の圧電セラミックスは、Ln酸化物に加え、Y酸化物を含有する。Y酸化物をLn酸化物と複合添加することにより、共振周波数の温度特性が向上し、しかも、十分に大きい Q_{max} が得られる。Y酸化物の含有量は、 Y_2O_3 に換算して好ましくは0.5質量%以下、より好ましくは0.4質量%以下である。Y酸化物の含有量が多すぎると、 Q_{max} が低くなってしまう。一方、Y酸化物の添加による効果を十分に発揮させるためには、Y酸化物は Y_2O_3 に換算して0.1質量%以上、特に0.2質量%以上含有されることが好ましい。

【0015】本発明の圧電セラミックに、Mn酸化物および/またはCo酸化物を含有させることにより、 Q_{max} のさらなる向上が可能である。

【0016】Mn酸化物の添加による効果を十分に発揮させるためには、Mn酸化物はMnOに換算して0.02質量%以上含有されることが好ましく、0.03質量%以上含有される場合、特に Q_{max} 向上効果が高くなる。ただし、Mn酸化物の含有量が多すぎると絶縁抵抗が低くなって分極処理が困難となることから、Mn酸化物の含有量はMnOに換算して好ましくは0.62質量%未満、より好ましくは0.60質量%以下、さらに好ましくは0.43質量%以下とする。

【0017】Co酸化物の添加による効果を十分に発揮させるためには、CoO換算の含有量を0.1質量%以上とすることが好ましい。ただし、Co酸化物の含有量が多すぎると、絶縁抵抗が大きくなって分極が難しくなる。そのため、CoO換算の含有量は、好ましくは0.7質量%未満とし、より好ましくは0.5質量%以下とする。

【0018】 M^{II} 中のモル比を $Sr_xBa_yCa_z$ （ただし、 $x+y+z=1$ ）で表したとき、

$$0 \leq x \leq 1、$$

$$0 \leq y \leq 0.9、$$

$$0 \leq z \leq 1$$

であることが好ましい。 M^{II} に占めるBaの比率yが高くなりすぎると、焼成時に圧電セラミックスが溶融しやすくなる。

【0019】本発明の圧電セラミックスは、ビスマス層状化合物である $M^{II}Bi_4Ti_4O_{15}$ 型結晶を含み、実質的にこの結晶から構成されていることが好ましいが、完全に均質でなくても、例えば異相を含んでいてもよい。この圧電セラミックス中において、Lnは $M^{II}Bi_4Ti_4O_{15}$ 型結晶の M^{II} サイトを主に置換していると考えられるが、一部が他のサイトを置換していてもよく、また、一部が結晶粒界に存在していてもよい。

【0020】本発明の圧電セラミックスの全体組成は、一般に、 $(M^{II}_{1-x}Ln_x)Bi_4Ti_4O_{15}$ に Y_2O_3 が付加されたものとすればよいが、これから偏倚していてもよい。例えば、Tiに対する $(M^{II}+Ln)$ の比率や、Tiに対するBiの比率が、化学量論組成から±5%程度ずれていてもよい。また、酸素量も、金属元素の価数や酸素欠陥などに応じて変化し得る。

【0021】本発明の圧電セラミックスには、不純物ないし微量添加物としてPb酸化物、Cr酸化物、Fe酸化物等が含有されていてもよいが、これらの酸化物の含有量は、PbO、 Cr_2O_3 、 Fe_2O_3 などの化学量論組成の酸化物に換算してそれぞれ全体の0.5質量%以下であることが好ましく、これらの酸化物の合計でも0.5質量%以下であることがより好ましい。これらの酸化物の含有量が多すぎると、本発明の効果を損なうことが

ある。なお、本発明の圧電セラミックスにはPbが含まれないことが最も好ましいが、上記程度の含有量であれば実質的に問題はない。

【0022】本発明の圧電セラミックスの結晶粒は、紡錘状ないし針状である。その平均結晶粒径は特に限定されないが、長軸方向において、好ましくは1~10 μ m、より好ましくは3~5 μ mである。

【0023】本発明の圧電セラミックスのキュリー点は、少なくとも380℃以上とすることができ、430℃以上とすることも容易である。

【0024】本発明の圧電セラミックスは、レゾネータ、高温用センサ、アクチュエータ等に好適であるが、共振周波数の温度特性が良好であることから、特にレゾネータに好適である。

【0025】本発明の圧電セラミックスの使用モードは特に限定されず、例えば厚み縦振動や厚みすべり振動等のいずれのモードも利用可能である。厚み縦基本振動では比較的高いQmaxが得られる。ただし、スプリアス振動が多くなり、その結果、発振の安定性がやや低くなる。これに対し、厚み縦振動の3次高調波モードでは、Qmaxは小さくなるがスプリアス振動は減少する。一方、厚みすべり基本振動では、スプリアス振動が少なく、かつ、十分に大きなQmaxが得られる。

【0026】なお、本発明者らの研究によれば、厚みすべり振動を用いる場合には、共振周波数の温度特性が比較的急峻となり、発振周波数の温度依存性が比較的大きくなることがわかった。そこで、さらに実験を重ねた結果、MII中のモル比を

$$x/6 + 0.2 \leq y \leq 0.8$$

とすることにより、すなわち、MIIとして少なくともBaおよび/またはCaを用い、MII中に占めるBa+Caの比率を所定範囲内とすることにより、共振周波数の温度特性をかなり平坦にできることがわかった。

【0027】製造方法

次に、本発明の圧電セラミックスを製造する方法の一例を説明する。

【0028】まず、出発原料として、酸化物、または、焼成により酸化物に変わりうる化合物、例えば、炭酸塩、水酸化物、シュウ酸塩、硝酸塩等、具体的にはMII CO₃、Bi₂O₃、TiO₂、La₂O₃、MnO₂、Mn CO₃、Y₂O₃等の粉末を用意し、これらをボールミル等により湿式混合する。

【0029】次いで仮焼する。なお、通常、仮焼前に仮成形する。仮焼温度は、好ましくは700~1000℃、より好ましくは750~850℃である。仮焼温度が低すぎると、化学反応が十分に終了せず、仮焼が不十分となる。一方、仮焼温度が高すぎると、仮成形体が焼結し始めるため、その後の粉砕が困難となる。仮焼時間は特に限定されないが、通常、1~3時間とすることが好ましい。

【0030】得られた仮焼物をスラリー化し、ボールミル等を用いて湿式粉砕する。この粉砕により得られる粉末の平均粒径は特に限定されないが、その後の成形のしやすさを考慮すると、1~5 μ m程度とすることが好ましい。

【0031】湿式粉砕後、仮焼物の粉末を乾燥し、乾燥物に水を少量(4~10質量%程度)添加した後、100~400MPa程度の圧力でプレス成形して、成形体を得る。この際、ポリビニルアルコール等のバインダを添加してもよい。

【0032】次いで、成形体を焼成し、圧電セラミックスを得る。焼成温度は好ましくは1100~1300℃の範囲から選択し、焼成時間は好ましくは1~5時間程度とする。焼成は大気中で行ってもよく、大気中よりも酸素分圧の低い雰囲気や高い雰囲気、あるいは純酸素雰囲気中に行ってもよい。

【0033】焼成後、分極処理を施す。分極処理の条件は、圧電セラミックスの組成に応じて適宜決定すればよいが、通常、分極温度は150~300℃、分極時間は1~30分間、分極電界は抗電界の1.1倍以上とすればよい。

【0034】

【実施例】以下の手順で、表1に示す圧電セラミックスサンプルを作製した。

【0035】出発原料として、SrCO₃、Bi₂O₃、TiO₂、La₂O₃、Gd₂O₃、MnCO₃、Y₂O₃の各粉末を、最終組成がSr_{1-x}Ln_xBi₄Ti₄O₁₅+MnO+Y₂O₃(MnOおよびY₂O₃の含有量は表1に示す値)となるように配合し、純水中でジルコニアボールを利用したボールミルにより15時間湿式混合した。Lnおよびxを表1に示す。

【0036】次いで、混合物を十分に乾燥し、仮成形した後、空気中において2時間仮焼した。仮焼温度は750~900℃の範囲から選択した。得られた仮焼物をボールミルで粉砕した後、乾燥した。次いで、バインダとして10%ポリビニルアルコール溶液を10質量%加えて造粒した後、一軸プレス成形機を用いて300MPaの圧力でプレス成形し、平面寸法20mm×20mm、厚さ1.5mmの成形体を得た。

【0037】得られた成形体に熱処理を施してバインダを揮発させた後、空気中で焼成した。焼成は、Biの蒸発を防ぐためにMgO製の密閉容器中で行った。焼成温度は1150~1300℃の範囲から選択し、焼成時間は2~4時間とした。

【0038】得られた焼結体を厚さ0.5mmまで研磨し、平面寸法15mm×15mmに切り出して薄板を得た。この薄板の上下面にCu電極を蒸着により形成した。次いで、150~300℃のシリコンオイルバス中において、5~15MV/mの電界を1~10分間印加して分極処理を施した。

【0039】次いで、 FeCl_2 溶液を用いてエッチングすることによりCu電極を除去した後、厚さ0.44mmとなるまで研磨し、さらに、分極方向が厚さ方向となるように、平面寸法7mm×4.5mmに切り出してチップを得た。このチップの上下面に、厚み縦振動を評価するためのAg電極を蒸着法により形成した。このAg電極の寸法は、直径1.5mm、厚さ1μmとした。

【0040】各サンプルについて、ヒューレットパッカ*

$$\text{式 } \Delta f r = 100 \times (f r_{85} - f r_{20}) / f r_{20} \quad [\%]$$

により、20℃を基準とした共振周波数の変化率 $\Delta f r$ 10※【0042】

を求めた。結果を表1に示す。

※ 【表1】

サンプル No.	Ln	x	MnO (質量%)	Y_2O_3 (質量%)	fr 変化率 (%)	Qmax
1	Gd	0.1	0.31	0.1	-0.199	11.4
2 (比較)	Gd	0.1	0.31	—	-0.221	11.2
3	Gd	0.1	0.25	0.1	-0.208	11.4
4	Gd	0.1	0.19	0.2	-0.202	8.0
5	Gd	0.1	0.12	0.3	-0.183	5.7
6 (比較)	La	0.1	0.31	—	-0.250	10.1
7	La	0.1	—	0.5	-0.165	5.0

【0043】表1から、本発明の圧電セラミックスでは、レゾネータとして実用可能な十分に大きなQmax、すなわち5以上のQmaxが得られ、かつ、共振周波数の温度依存性が小さいことがわかる。

【0044】なお、表1に示す本発明サンプルのキュリー温度は、すべて450℃以上であった。

【0045】表1に示す本発明サンプルを粉砕して粉末X線回折法により解析したところ、 $\text{Mn}^{II}\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 型結晶のほぼ単一相となっていることが確認された。図1に、サンプルNo. 2～No. 5のX線回折チャートを示す。図1において、いずれのサンプルでもYの偏析が認められないことから、Yは結晶格子中に存在していると考えられる。なお、これらのサンプルについて、(200)面の回折ピークからa軸の格子定数を、(008)面回折ピークからc軸の格子定数をそれぞれ求めたところ、Y添加による格子定数の変化は実質的に認められなかった。したがって、Yは置換型固溶の状態で結晶中に存在していると考えられる。

【0046】表1のサンプルNo. 2～No. 5を鏡面加工し、同条件でケミカルエッチングした後、SEM (走査★

*ード社製インピーダンスアナライザHP4194Aを用いて、約16MHzで厚み縦振動の3次高調波モードのQmaxを測定した。結果を表1に示す。

【0041】また、インピーダンスアナライザおよび恒温槽を用いて、20～85℃の温度範囲で共振周波数を測定した。そして、20℃における共振周波数 $f r_{20}$ と85℃における共振周波数 $f r_{85}$ とを用いて、

★型電子顕微鏡)により写真を撮影した。サンプルNo. 2～No. 5のSEM写真をそれぞれ図2～図5に示す。これらの写真においてY添加量が多いほど結晶粒界の溶解が進んでいることから、Yは粒界部に多く存在している可能性がある。

【0047】

【発明の効果】本発明によれば、鉛を含まず、キュリー点が高く、かつ、優れた圧電特性を有し、さらに、共振周波数の温度依存性の小さい圧電セラミックスが実現する。

【図面の簡単な説明】

【図1】圧電セラミックスのX線回折チャートである。

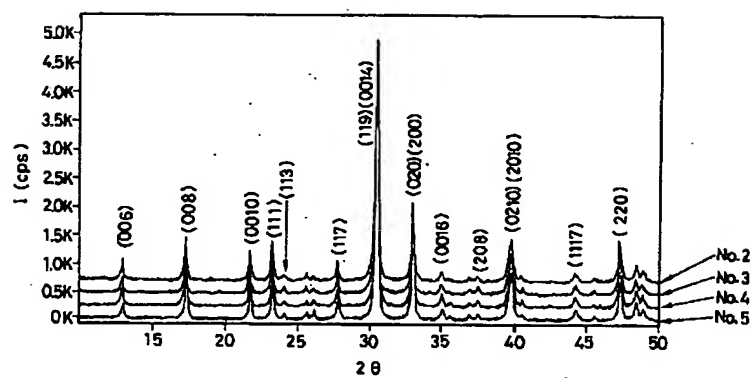
【図2】粒子構造を示す図面代用写真であって、表1に示すサンプルNo. 2の走査型電子顕微鏡写真である。

【図3】粒子構造を示す図面代用写真であって、表1に示すサンプルNo. 3の走査型電子顕微鏡写真である。

【図4】粒子構造を示す図面代用写真であって、表1に示すサンプルNo. 4の走査型電子顕微鏡写真である。

【図5】粒子構造を示す図面代用写真であって、表1に示すサンプルNo. 5の走査型電子顕微鏡写真である。

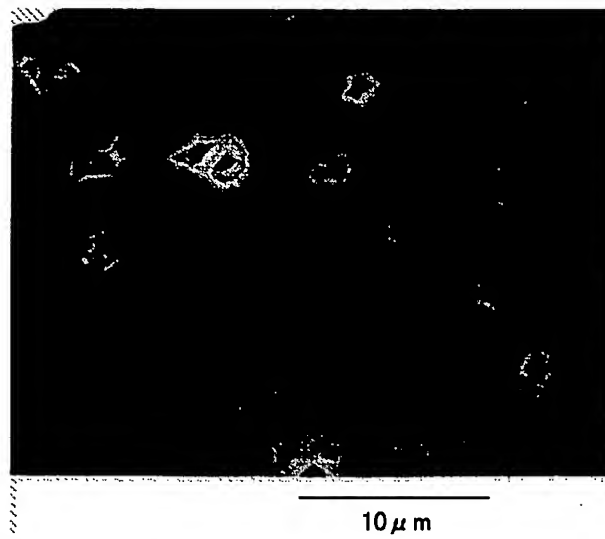
【図1】



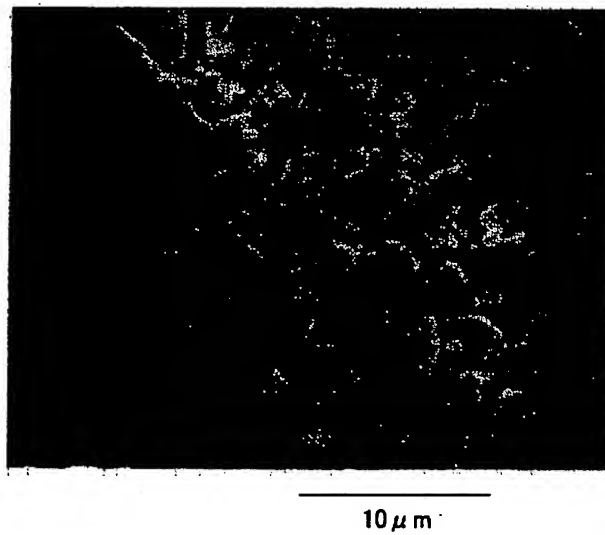
【図2】

 $10\mu\text{m}$

【図3】



【図4】



【図5】



10 μm

フロントページの続き

(72)発明者 岡 均

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティ
ーディーケイ株式会社内Fターム(参考) 4G030 AA08 AA09 AA10 AA11 AA12
AA16 AA25 AA28 AA43 BA10
4G031 AA04 AA05 AA06 AA07 AA08
AA11 AA19 AA22 AA35 BA10